

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 14 日 (14.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/12395 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 67/04, B32B 27/36, C08J 5/00, 5/18, C08L 69/00, D01F 6/92, D02G 3/02, D04H 1/42 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06498 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 27 日 (27.07.2001) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 丹 淳二 (TAN, Junji) [JP/JP]. 大淵省二 (OBUCHI, Shoji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 脇村和生 (WAKIMURA, Kazuo) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三井化学株式会社内 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-234182 2000 年 8 月 2 日 (02.08.2000) JP

[続葉有]

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 樹脂組成物およびその用途

(57) Abstract: A resin composition characterized by comprising 30 to 95 parts by weight of a biodegradable polylactic acid type resin and 70 to 5 parts by weight of a specific polyalkylene carbonate [provided that the sum of (A) and (B) is 100 parts by weight]. The resin composition has such excellent properties that it is biodegradable, has transparency, flexibility, and gas-barrier properties, and suffers no bleeding with time. The resin composition further has excellent moldability and can be molded into various products by various molding techniques. The moldings obtained have satisfactory biodegradability in the natural environment after use and discard.

(57) 要約:

本発明の樹脂組成物は、

(A) 生分解性を有するポリ乳酸系樹脂: 30～95重量部と

(B) 特定のポリアルキレンカーボネート: 70～5重量部 (ただし、(A) と

(B) の合計を100重量部とする) とからなることを特徴としている。

本発明によれば、生分解性を有し、かつ透明性、柔軟性、ガスバリア性を有し、経時的にブリードアウトが生じることのない優れた樹脂組成物を提供することができる。また、本発明に係る樹脂組成物は、成形性に優れるものであって、種々の成形加工法により様々な成形加工品に成形して用いることができ、得られた成形加工品は、使用後廃棄する際に自然環境下で良好な生分解性を示す。



WO 02/12395 A1



(74) 代理人: 鈴木俊一郎(SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031
東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビ
ル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT, NL).

明 細 書

樹脂組成物およびその用途

技術分野

本発明は、ポリ乳酸系樹脂とポリアルキレンカーボネートとからなる樹脂組成物およびその用途に関する。詳しくは、本発明は、ポリ乳酸系樹脂とポリアルキレンカーボネートとからなり、柔軟性、透明性、耐熱性およびガスバリア性などの特性に優れ、使用後に自然環境下で分解性を有する樹脂組成物およびその用途に関する。

背景技術

一般に、柔軟性を有し、透明性と耐熱性が優れる樹脂としては、軟質ポリ塩化ビニル、軟質ポリ塩化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の樹脂が知られている。

しかしながら、これらの樹脂は、使用後廃棄する際、ゴミの量を増すうえに、自然環境下で殆ど分解されないために、埋設処理しても、半永久的に地中に残留する。また投棄されたプラスチック類により、景観が損なわれ海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題が起こっている。

一方、生分解性を有する樹脂として、ポリ乳酸及びポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステルとのコポリマー（以下、ポリ乳酸類という。）、脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸から誘導されるポリエステル等が開発されている。

これらの樹脂の中には、動物の体内で数カ月から1年以内に100%生分解し、又は、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始

め、約1年から数年で消滅するものがある。さらに、生分解性を有する樹脂の分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有している。

これらの生分解性を有する樹脂のうち、特にポリ乳酸類は、近年、原料であるL-乳酸が発酵法により大量かつ安価に製造されるようになってきたこと、剛性が強いという優れた特徴を有すること等により、その利用分野の拡大が期待されている。

しかしながら、ポリ乳酸類を、通常の押出成形等により成形加工することにより得られた容器や包装材は、剛性には優れるものの、柔軟性に乏しく、ポリ乳酸類は、チューブやラップフィルムなど柔軟性を特徴とする包装材料用途には適していない。

ポリ乳酸類に柔軟性を付与する技術としては、一般に樹脂を軟質化する技術と同様に、可塑剤を添加する方法、軟質ポリマーをブレンドする方法、他のモノマーを共重合させる方法などが考えられる。

しかしながら、可塑剤を添加する場合には、可塑剤が経時的にブリードアウトし、べたつきや透明性低下などの品質低下を生じやすく、また、ガスバリア性、保香性などの物性が低下しやすいという問題がある。また、軟質ポリマーとブレンドする場合には、必ずしも相溶性がよくないため、透明性が低下しやすいという問題がある。さらに、他のモノマーを共重合させる方法は、調製に大掛かりな反応装置を用いる必要があり、反応に長時間を要するため、簡便な方法ではないという問題がある。

このため、ポリ乳酸類などの生分解性を有する樹脂を含有する樹脂組成物であって、生分解性を有する樹脂の優れた特性を損なうことなく、ガスバリア性が向上し、経時的にブリードアウトなどが生じることのない、柔軟性の改良さ

れた樹脂組成物の出現が望まれていた。

本発明者は、このような状況に鑑みて鋭意研究した結果、生分解性を有するポリ乳酸系樹脂と、特定のポリアルキレンカーボネートとからなる樹脂が、生分解性を有し、かつ、柔軟性などの特性にも優れることを見出して本発明を完成するに至った。

なお、特開平 6-345956 号公報では、ポリエチレンカーボネートとポリ(3-ヒドロキシ酪酸)やポリカプロラクトンなどの微生物分解性合成高分子および/または澱粉などの天然高分子からなる樹脂組成物が開示されており、優れた生分解性が示されている。しかし、フィルムなどの包装材料で重要な物性値である透明性についてはあまり考慮されていなかった。また、特開平 11-140292 号公報には、ポリ乳酸とポリカーボネートとを含む樹脂組成物が開示されている。これによると、ガスバリア性については一切考慮されておらず、また、記載のポリカーボネートはガラス転移温度が低いことが予想され、そのため、得られた樹脂組成物のガスバリア性はポリ乳酸よりも悪くなることが予想される。

本発明は、生分解性を有するポリ乳酸系樹脂が本来有している優れた分解性に加え、柔軟性、透明性、耐熱性およびガスバリア性に優れた樹脂組成物およびその用途を提供することを目的としている。

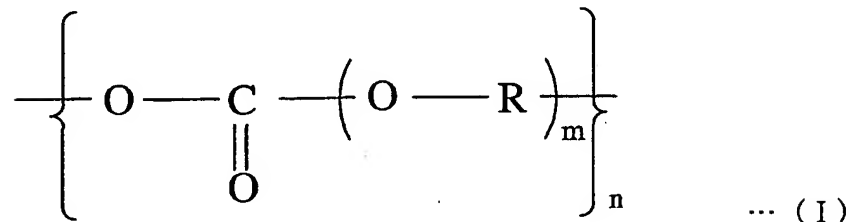
発明の開示

本発明の樹脂組成物は、

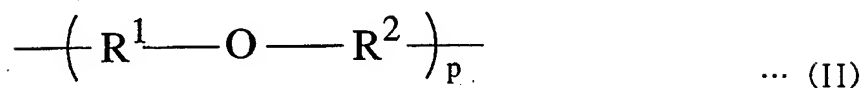
- (A) 生分解性を有するポリ乳酸系樹脂：30～95重量部と
- (B) 下記式(I)で表されるポリアルキレンカーボネート：70～5重量部(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)と

からなる樹脂組成物であって、

該樹脂組成物から 0.1mm 厚さのプレスフィルムを形成した場合、そのヘイズ値が 40 % 以下であることを特徴としている。



〔R は、エチレン基、プロピレン基および一般式 (II)〕



(ただし、R¹ および R² は、同一または異なる炭素数 2 ～ 6 個のアルキレン基を表し、p は 1 ～ 15 の整数を表す)

で表される基から選ばれる少なくとも 1 種の基であり、

m は、1 ～ 15 の整数を表し、

n は、3 ～ 15、000 の整数を表す。〕。

本発明の樹脂組成物では、

前記生分解性を有するポリ乳酸系樹脂 (A) : 40 ～ 90 重量部と

前記ポリアルキレンカーボネート (B) : 60 ～ 10 重量部 (ただし、(A) と (B) の合計を 100 重量部とする) と

からなり、

該樹脂組成物から 0.1mm 厚さのプレスフィルムを形成した場合、そのヘイズ値が 40 % 以下であるものが特に好ましい。

このような本発明においては、特に前記ポリアルキレンカーボネート (B) はポリエチレンカーボネートであることが好ましい。

また、該樹脂組成物から 0.5mm 厚さのプレスシートを形成した場合、その 23℃におけるヤング率が 2500MPa 以下である樹脂組成物が好ましい。

さらに、該樹脂組成物から 0.1mm 厚さのプレスフィルムを形成した場合、その 25℃での炭酸ガス透過係数が $85 \text{ cc mm/m}^2 \text{ day atm}$ 以下である樹脂組成物が好ましい。

このような本発明に係る樹脂組成物は、フィルム、延伸フィルム、射出成形体、ブロー成形体、積層体、テープ、不織布、糸などの成形体の製造に好ましく用いられる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明の樹脂組成物は、(A) 生分解性を有するポリ乳酸系樹脂と、(B) ポリアルキレンカーボネートとを含有する。まずはこれらの各成分について説明する。

(A) 生分解性を有するポリ乳酸系樹脂

本発明で用いる生分解性を有するポリ乳酸系樹脂 (A) としては、生分解性が認められるポリ乳酸系樹脂であればどのような構造であってもよく、いずれも好適に使用することができる。本発明において、生分解性を有するとは、たとえば、ISO14855 (JISK6953) 「制御されたコンポスト条件下の好氣的究極生分解度および崩壊度の求め方」において、生分解することが認められるものをいい、該求め方において半年以内に 60% 以上分解するものがより好ましい。

本発明において、生分解性を有するポリ乳酸系樹脂 (A) の具体例には、ポリ乳酸、乳酸-ヒドロキシカルボン酸共重合体や乳酸-脂肪族多価アルコール

ー脂肪族多塩基酸共重合体等のコポリ乳酸、及び、ポリ乳酸及び乳酸ーヒドロキシカルボン酸共重合体や乳酸ー脂肪族多価アルコールー脂肪族多塩基酸共重合体の混合物等のポリマーブレンドやポリマーアロイ等が包含される。

ポリ乳酸系樹脂の原料としては、乳酸類及びヒドロキシカルボン酸類、脂肪族多価アルコール類、脂肪族多塩基酸類等が用いられる。

乳酸類の具体例としては、たとえば、Lー乳酸、Dー乳酸、DLー乳酸又はそれらの混合物、又は、乳酸の環状2量体であるラクタイドを挙げることができる。

また、乳酸類と併用できるヒドロキシカルボン酸類の具体例としては、グリコール酸、3ーヒドロキシ酪酸、4ーヒドロキシ酪酸、4ーヒドロキシ吉草酸、5ーヒドロキシ吉草酸、6ーヒドロキシカプロン酸を挙げることができ、さらに、ヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体、たとえば、グリコール酸の2量体であるグリコライドや6ーヒドロキシカプロン酸の環状エステルであるεーカプロラク톤を挙げることができる。

また、乳酸類と併用できる脂肪族多価アルコールの具体例としては、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3ーブタンジオール、1, 4ーブタンジオール、3ーメチルー1, 5ーペンタンジオール、1, 6ーヘキサジオール、1, 9ーノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 4ーシクロヘキサンジメタノール、1, 4ーベンゼンジメタノール等が挙げられる。

また、乳酸類と併用できる脂肪族多塩基酸の具体例としては、たとえば、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、フェニル

コハク酸、1, 4-フェニレンジ酢酸等が挙げられる。

これらは、単独で又は二種以上組合わせて使用することができる。

本発明において用いることができるポリ乳酸系樹脂の態様としては、以下の

(1) ~ (4) のようなものが挙げられる。

(1) 乳酸ホモポリマー。

(2) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸から生成したコポリ乳酸。

(3) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸。

(4) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の乳酸以外のヒドロキシカルボン酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多塩基酸から生成したコポリ乳酸。

ここで、コポリ乳酸は、ランダム共重合体であっても、ブロック重合体であっても、両者の混合物であってもよい。

本発明において好ましく用いることができるコポリ乳酸の態様は、たとえば、以下のようなものが挙げられる。

(1) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下のカプロン酸から生成した乳酸ブロック共重合体。

(2) 50重量%以上の乳酸と、50重量%以下の1, 4-ブタンジオールとコハク酸から生成した乳酸ブロック共重合体。

(3) 50重量%以上のポリ乳酸セグメントと、50重量%以下のポリカプロン酸セグメントからなるブロック共重合体。

(4) 50重量%以上のポリ乳酸セグメントと、50重量%以下のポリブチレンサクシネートセグメントからなるブロック共重合体。

本発明において、ポリ乳酸系樹脂としては、乳酸ホモポリマー、ポリ乳酸セ

グメントとポリブチレンサクシネートセグメント及び／又はポリカプロン酸セグメントを有するブロックコポリマーを、特に好適に用いることができる。

本発明で好ましく用いられるポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量 (M_w) や分子量分布は、実質的に、成形加工が可能であれば特に制限されない。

本発明で用いられるポリ乳酸系樹脂の分子量は、実質的に十分な機械物性を示すものであれば特に制限されないが、一般的には、重量平均分子量 (M_w) として、1万～50万が好ましく、3万～40万がより好ましく、5万～30万がさらに好ましい。一般的には、重量平均分子量 (M_w) が1万より小さい場合、機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が50万を越える場合、取扱困難となったり、不経済となったりする場合がある。

これらの態様のポリ乳酸は、単独で用いることもできるし、任意の2種類以上の組合せで用いることもできる。

本発明において、生分解性を有するポリ乳酸系樹脂 (A) の製造方法は、特に限定されるものではないが、具体的にはたとえば以下の方法などを挙げることができる。

(1) 乳酸又は乳酸類とヒドロキシカルボン酸類の混合物を原料として、直接脱水重縮合する方法 (たとえば、特開平6-65360号に開示されている製造方法)。

(2) 乳酸の環状二量体 (ラクタイド) を熔融重合する間接重合法 (たとえば、米国特許第2,758,987号に開示されている製造方法)。

(3) 上記乳酸類やヒドロキシカルボン酸類の環状2量体、たとえば、ラクタイドやグリコライド、あるいは ϵ -カプロラク톤のような環状エステル中間体を、触媒の存在下、熔融重合する開環重合法 (米国特許第4,057,537号)。

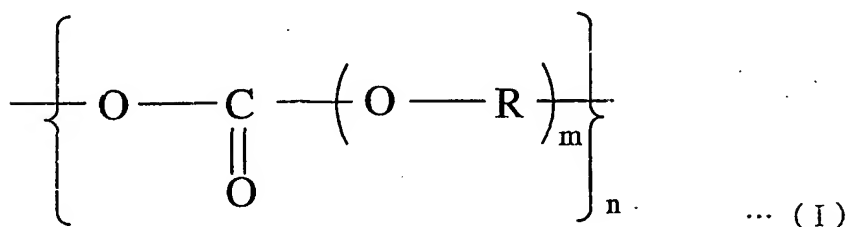
また、ポリ乳酸系樹脂を製造するにあたり、グリセリン、トリメチロールプロパンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類等のような多価アルコール類と、一部共重合させてもよく、ジイソシアネート等のような結合剤（高分子鎖延長剤）を用いて分子量を上げてよい。

原料を直接脱水重縮合してポリ乳酸系樹脂を製造する場合には、原料である乳酸類又は乳酸類とヒドロキシカルボン酸類を、好ましくは有機溶媒、特にフェニルエーテル系溶媒の存在下で共沸脱水縮合し、特に好ましくは共沸により留出した溶媒から水を除き実質的に無水の状態にした溶媒を反応系に戻す方法によって重合することにより、本発明に適した強度を持つ高分子量のポリ乳酸系樹脂を得ることができる。

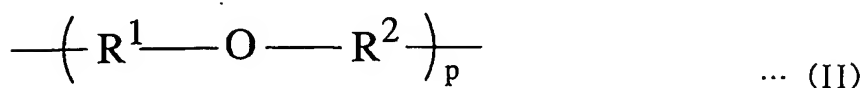
本発明においては、ポリ乳酸を重合する際の単量体系における乳酸成分の含有量は、50重量%以上であり、60重量%以上が好ましく、70重量%以上がより好ましく、80重量%以上がさらに好ましい。

ポリアルキレンカーボネート (B)

本発明におけるポリアルキレンカーボネート (B) は、下記式 (I) で表される。



〔Rは、エチレン基、プロピレン基および一般式 (II)〕



(ただし、 R^1 および R^2 は、同一または異なる炭素数2～6個のアルキレン基を表し、 p は1～15の整数を表す)

で表される基から選ばれる少なくとも1種の基であり、

m は、1～15、好ましくは1～10の整数を表し、

n は、3～15、000、好ましくは10～10,000の整数を表す。]

ここで、上記一般式(II)で表される基としては、 p が1～2の整数で表される基が好ましく、具体的には、 $p=1$ の3-オキサペンタニレン、3-オキサヘキサニレン、3-オキサヘプタニレン、3-オキサー1-メチルペンタニレン、3-オキサー1-メチルヘキサニレン基等が好ましい。

また、本発明で用いるポリアルキレンカーボネート(B)は、上記式(I)において R で表されるアルキレン基として、エチレン基、プロピレン基および上記一般式(II)で示される基以外に、本発明の特性を損なわない範囲内で、好ましくはアルキレン基の20モル%以下の範囲内で、他のアルキレン基を含有していても良い。アルキレン基としては、メチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ドデカメチレン、エチルエチレン、1,2-ジメチルエチレン、1,1-ジメチルエチレン、プロピルエチレン、1-エチル-2-メチルエチレン、ブチルエチレン、ペンチルエチレン、ヘキシルエチレン、オクチルエチレンなどの飽和脂肪族基、1,2-シクロペンチレン、1,3-シクロペンチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキサンジメチレン、1,4-シクロヘキサンジメチレン、シクロヘキシルエチレンなどの脂環族基、ビニルエチレン、アリルエチレン、イソプロペニルエチレンなどの不飽和脂肪族基が挙げられる。また、スチレン、ベンジルエチレン、*m*-フェニレン、*p*-フェニレン、4,4'-ジフェニレン、4,4'-ビスフェニレ

11

ン-2, 2-プロパン、4, 4'-ビスフェニレン-スルホン、トリフルオロメチルエチレンなどの芳香族やヘテロ元素を含有する基を含有してもよい。

本発明で用いるポリアルキレンカーボネート (B) としては、特に、上記式 (I) において R で表されるアルキレン基の 80 モル%以上がエチレン基で構成されていることが好ましく、90 モル%以上がエチレン基で構成されていることが特に好ましい。これらの中でも特にポリエチレンカーボネートが好ましい。

または、上記式 (I) において R で表されるアルキレン基の 80 モル%以上が、エチレン基とプロピレン基で構成されていることが好ましく、90 モル%以上がエチレン基とプロピレン基で構成されていることが好ましい。

または、上記式 (I) において R で表されるアルキレン基の 80 モル%以上が、エチレン基とトリメチレン基で構成されていることが好ましく、90 モル%以上がエチレン基とトリメチレン基で構成されていることが好ましい。

本発明で用いるポリアルキレンカーボネート (B) の分子量は、特に制限はないが、一般的には、重量平均分子量として、500～100万であることが好ましく、2000～50万であることがより好ましく、5000～30万であることが特に好ましい。分子量は GPC など公知の方法で求めることができる。

また、本発明で用いるポリアルキレンカーボネート (B) は、ガラス転移温度が 40℃以下であることが好ましい。ガラス転移温度が低いと、樹脂組成物に柔軟性や耐衝撃性を付与できるため好ましい。なお、本発明においてガラス転移温度は、通常の DSC (示差走査熱量計) にて昇温速度 10℃/分で観測される温度をいう。

本発明で用いるポリアルキレンカーボネート (B) は、いかなる方法で製造

されたものであってもよく、特に限定されるものではないが、代表的な製造方法としては、(1) 炭酸ジメチルなどの炭酸エステルとグリコールとのエステル交換により行う方法、(2) グリコールとホスゲンを反応させる方法、(3) 環状カーボネートを開環させる方法、(4) エポキシドと炭酸ガスを亜鉛含有固体触媒成分下に共重合させる方法（特許第2571269号、特許第2693584号）などが挙げられ、所望の分子構造などにより適宜選択して製造することができる。

樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、

(A) 生分解性を有するポリ乳酸系樹脂：30～95重量部と

(B) 上述の式(I)で表されるポリアルキレンカーボネート：70～5重量部

(ただし、(A)と(B)の合計を100重量部とする)とからなる。

本発明の樹脂組成物では、このうち特に、ポリ乳酸系樹脂(A)は40～90重量部含有することが好ましく、45～80重量部含有することがより好ましく、50～70重量部含有することが特に好ましい。また、ポリアルキレンカーボネート(B)は、60～10重量部含有することが好ましく、55～20重量部含有することがより好ましく、50～30重量部含有することが特に好ましい。

このような本発明の樹脂組成物は、(A)ポリ乳酸系樹脂と(B)ポリアルキレンカーボネートとがこのような範囲であると、ポリ乳酸の特徴である透明性、耐熱性を損なうことなく、柔軟性が付与され、さらにはガスバリア性も向上するため好ましい。

本発明に係る樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、上述の(A)

成分および（Ｂ）成分以外の樹脂を少量含有していてもよく、また、目的に応じて、各種安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、内部離型剤、滑剤、可塑剤、有機フィラー、無機フィラー、顔料、顔料分散剤などを含有していてもよい。

このような本発明に係る樹脂組成物からなるフィルムのヘイズ値は、４０％以下であり、好ましくは３０％以下であり、さらに好ましくは２０％以下であり、特に好ましくは１０％以下である。

なお、ヘイズ値の測定には、樹脂組成物をよく乾燥させ、２枚の真鍮板、アルミ板および離型フィルムの上に所定量をはさみ、２００℃で溶融させ、１０ＭＰａで１分間圧縮したのち、０℃の温度に設定した圧縮成形機で再び１０ＭＰａで圧縮冷却し、厚さ１００μｍに成形したフィルムを用いた。

また、このフィルムの２５℃での炭酸ガス透過係数は、好ましくは８５cc mm／m² day atm 以下、さらに好ましくは８０cc mm／m² day atm 以下、特に好ましくは７５cc mm／m² day atm 以下の範囲にある。

さらに、このような本発明に係る樹脂組成物からなるシートの２３℃におけるヤング率は、好ましくは２５００ＭＰａ以下であり、さらに好ましくは２２００～５００ＭＰａであり、特に好ましくは２０００～１０００ＭＰａである。

なお、ヤング率の測定には、樹脂組成物をよく乾燥させ、２枚の真鍮板、アルミ板および離型フィルムの上に所定量をはさみ、２００℃で溶融させ、１０ＭＰａで１分間圧縮したのち、０℃の温度に設定した圧縮成形機で再び１０ＭＰａで圧縮冷却し、厚さ５００μｍに成形したシートを用いた。

本発明の樹脂組成物は、その製造方法を特に限定するものではなく、通常熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物を製造する場合の公知の製造方法を適宜採用することができる。

具体的には、たとえば、上述したポリ乳酸系樹脂などのポリ乳酸系樹脂（Ａ）

と、上述したポリアルキレンカーボネート（B）とを、高速攪拌機または低速攪拌機などを用いて均一混合した後、十分な混練能力のある一軸あるいは多軸の押出機で熔融混練する方法を採用することができる。また、たとえば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等で各原料を固体状で混合させたり、さらに押出機等を用いてポリマーを熔融させながら混練させる方法を用いることもできる。さらには、減圧装置、攪拌装置を備えた反応容器中で、加熱溶解し、常圧あるいは減圧下で混練させる方法を用いることもできる。これらの中でも本発明においては、特に固体状で混合された原料を二軸押出機にて180～220℃の温度範囲で熔融混合させる方法で調製した樹脂組成物が好ましい。

上記のような方法で製造された樹脂組成物は、ペレット、棒状、粉末などどのような形状であってもよいが、ペレットの形状で取り出されるのが好ましい。

さらに、得られた樹脂組成物を固相重合することもできる。固相重合では、樹脂組成物中の揮発性低分子を除去し、分子量を向上させることができる。固相重合の方法としては、充分に予備乾燥を行った樹脂組成物のペレットを、60～120℃の温度範囲で10～180分間、窒素ガスなどの不活性気流下に保持し、結晶化させ、次いで、90～150℃の温度範囲で、0.5～200時間、窒素ガスなどの不活性気流下あるいは減圧下に保持することにより行うことができる。

本発明に係る樹脂組成物には、目的に応じて、各種安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、内部離型剤、滑剤、可塑剤、有機フィラー、無機フィラー、顔料、顔料分散剤などを添加することができる。これらを適宜添加することで、所望の物性を有する成形品、フィルム、シート、フィラメント、糸、テキスタイル等の加工品を製造することができる。

また、本発明の樹脂組成物から得られる成形品やフィルム、シート、フィラ

メント、糸、テキスタイル等の加工品を熱処理及び／又は延伸すると、高い透明性、可撓性及び耐熱性を併せ有する高性能加工製品を得ることができる。したがって、本発明の樹脂組成物は、フィルム、延伸フィルム（特に、二軸延伸フィルム）、射出成形体、ブロー成形体、積層体、テープ、不織布、糸などの成形体の製造に好ましく用いられる。延伸、熱処理条件（温度、温度変化・履歴、倍率、時間等）は、所望の特性・性状を有する成形体とすることができれば、特に制限されない。

延伸条件は、通常、分解性高分子の種類、熱的性質、分子量等を考慮して、適宜、設定することができる。延伸温度は、通常、分解性高分子のガラス転移温度以上、融点以下の温度範囲内から選択され、たとえば樹脂組成物に占めるポリ乳酸系樹脂の比率が相対的に高い場合は、通常60～160℃、好ましくは60～100℃程度であるのが望ましい。延伸倍率は、一般的には、2～20倍が好ましく、4～15倍がより好ましい。

熱処理温度は、一般に延伸温度より高い温度が選択され、たとえば、樹脂組成物に占めるポリ乳酸系樹脂の比率が相対的に高い場合には、通常80～160℃、好ましくは120～150℃程度であるのが望ましい。熱処理は、連続操作でも回分操作でもよい。

たとえば、本発明の樹脂組成物から得られるフィルムを熱処理する場合には、熱処理条件を適宜選択することにより、Haze（曇度）が10%以下、伸びが20%以上、120℃で10分加熱後も変形しないという性能を有する高性能フィルムを容易に作成することができる。このようにして、本発明の樹脂組成物から得られるフィルムを熱処理及び又は延伸することにより、高い透明性及び可撓性に加え、ポリカプロラクトンあるいはポリブチレンサクシネート熱処理フィルムでは得ることができなかった顕著に高い耐熱性を付与することがで

きる。

本発明に係る成形前の樹脂組成物の形状は、通常、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。本発明に係る樹脂組成物を混合機で均一にして、通常の成形条件で射出成形、ブロー成形、圧縮成形等に供することができる。

樹脂組成物の成形加工

本発明に係る樹脂組成物は、押出成形、射出成形、カレンダー成形、ブロー成形、バルーン成形等の成形加工に好適な材料である。

以下に、本発明に係る成形加工品の製造方法を説明する。

(1) 押出成形

押出成形においては、本発明に係る樹脂組成物を、一般的なTダイ押出成形機で成形することにより、フィルムやシートを成形することができる。

(2) 射出成形

射出成形においては、本発明に係る樹脂組成物のペレットを溶融軟化させて、室温以下（ $-10 \sim 20^{\circ}\text{C}$ ）に保持した金型に充填して、成形サイクル20～35秒で成形物が得られる。

(3) ブロー成形（射出ブロー成形、延伸ブロー成形、ダイレクトブロー成形）

たとえば、射出ブロー成形においては、本発明に係る樹脂組成物のペレットを、一般的な射出ブロー成形機で溶融して金型に充填することにより、予備成形体を得る。得られた予備成形体をオープン（加熱炉）中で再加熱した後に、室温以下（ $-10 \sim 20^{\circ}\text{C}$ ）に保持された金型内に入れて、圧力空気を送出してブローすることによりブローボトルを成形することができる。

(4) 真空成形・真空圧空成形

上記(1)の押出成形と同様の方法により成形したフィルムやシートを、予備成形体とする。得られた予備成形体を加熱して、一旦、軟化させた後、一般

的な真空成形機を用いて、室温以下（ $-10 \sim 20^{\circ}\text{C}$ ）に保持された金型内で、真空成形、又は、真空圧空成形することにより、成形物を成形することができる。

（５）積層体成形

積層体成形においては、上記（１）の押出成形の方法で得たフィルムやシートを他の基材と接着剤や熱でラミネーションする方法や、上記（１）の押出成形の方法と同様の方法でＴダイから熔融樹脂を直接、紙、金属、プラスチックなどの基材上へ押出す押出ラミネーション法、本発明の樹脂組成物などを別の押出機で各々熔融し、ダイヘッドで合流させて同時に押し出す共押出法、これらを組み合わせた共押出ラミネーションなどの方法で積層成形体を得ることができる。

（６）テープヤーン成形

テープヤーン成形においては、上記（１）の押出成形と同様の方法により成形したフィルムやシートを特定の幅にスリットし、 $60^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で一軸に熱延伸し、場合によってはさらに $80^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で熱固定することで成形物を成形することができる。

（７）糸成形

糸成形においては、押出機を用い $150 \sim 220^{\circ}\text{C}$ の温度で熔融させ紡糸口金から吐出させる熔融紡糸法により糸を得ることができる。所望によっては $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で一軸に熱延伸し、場合によってはさらに $80^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で熱固定することで糸を成形することができる。

（８）不織布成形

不織布成形においては、спанボンド法またはメルトブローン法により成形体を成形することができる。спанボンド法では、上記（７）の糸成形と同様

の方法で、多孔の紡糸口金を通し熔融紡糸し、紡糸口金の下部に設置したエアースACKを用いて延伸しウェブを形成し、捕集面に堆積させ、さらにこれをエンボスロールと平滑ロールにて圧着、熱融着させることで不織布を得ることができる。メルトブローン法では、多孔の紡糸口金を通し吐出された熔融樹脂が、加熱気体吹出口から吹き出される高速度の加熱気体と接触して微細なファイバーに繊維化され、さらに移動支持体上に堆積されることで不織布を得ることができる。

樹脂組成物の用途

本発明の樹脂組成物は、上述した種々の成形加工方法により成形することができる。特に限定されることなく様々な用途に好適に使用することができる。たとえば、本発明の樹脂組成物を成形して、ボールペン・シャープペンシル・鉛筆等の筆記用具の部材、歯ブラシ、ステーションナリーの部材、ゴルフ用ティー、始球式用発煙ゴルフボール用部材、経口医薬品用カプセル、肛門・膣用座薬用担体、皮膚・粘膜用貼付剤用担体、農薬用カプセル、肥料用カプセル、種苗用カプセル、コンポスト、釣り糸用糸巻き、釣り用浮き、漁業用擬餌、ルアー、漁業用ブイ、狩猟用デコイ、狩猟用散弾カプセル、食器等のキャンプ用品、釘、杭、結束材、ぬかるみ・雪道用滑り止め材、ブロック等として好適に使用することができる。

また、本発明の樹脂組成物は、フィルム、通気性フィルムやシートの製造に好適な材料である。本発明の樹脂組成物を含むフィルム、通気性フィルム又はシートは、ショッピングバッグ、ゴミ袋、コンポストバッグ、セメント袋、肥料袋、食品・菓子包装用フィルム、食品用ラップフィルム、農業用・園芸用フィルム、温室用フィルム、ビデオやオーディオ等の磁気テープカセット製品包装用フィルム、フロッピーディスク包装用フィルム、フェンス、海洋用・河川

用・湖沼用オイルフェンス、粘着テープ、テープ、結束材、防水シート、かさ、テント、土嚢用袋、セメント袋、肥料用袋等として好適に使用することができる。

本発明の樹脂組成物から製造された成形物、フィルム、通気性フィルム、又はシート等には、カレンダー法、押し出し法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、凸版法、凹版法、ドクターブレード法、浸漬法、スプレー法、エアブラシ法、静電塗装法等の公知の後処理工程又は仕上工程を、目的に応じ、採用することができる。

また、本発明の樹脂組成物から製造されたフィルム又はシートは、紙や他のポリマー等、他の材質のシートと、ラミネートや貼り合わせ等により、多層構造の積層体とすることもできる。

さらに、本発明の樹脂組成物は、柔軟性を有しており、発泡体としても好適に使用できる。本発明の樹脂組成物によって製造できる発泡体は、たとえば、弁当箱、食器、コンビニエンスストアで販売されるような弁当や惣菜の容器、カップラーメンのカップ、飲料の自動販売機で使用されるようなカップ、鮮魚・精肉・青果・豆腐・惣菜等の食料品用の容器やトレイ、鮮魚市場で使用されるようなトロバコ、牛乳、ヨーグルト、乳酸菌飲料等の乳製品用の容器、炭酸飲料・清涼飲料等の容器、ビール・ウィスキー等の酒類ドリンク用の容器、化粧品容器、洗剤容器、漂白剤容器、保冷箱、植木鉢、テープ、テレビやステレオ等の家庭電化製品の輸送時に使用するための緩衝材、コンピューター・プリンター・時計等の精密機械の輸送時に使用するための緩衝材、カメラ・眼鏡・顕微鏡・望遠鏡等の光学機械の輸送時に使用するための緩衝材、ガラス・陶磁器等の窯業製品の輸送時に使用するための緩衝材、遮光材、断熱材、防音材等としても好適に使用することができる。

また、本発明の樹脂組成物を含む発泡体は、医療用又は衛生用に好適に用いることができる。たとえば、包帯、皮膚・粘膜用貼付剤用担体、三角巾、絆創膏、タオル、使い捨てタオル、使い捨て濡れタオル、おしぼり、雑巾、ティッシュ、清浄用・消毒用ぬれティッシュ、あかちゃんのおしりふき用ぬれティッシュ、使い捨ておむつ、生理用・おりもの用ナプキン、生理用タンポン、手術用・出産用血液吸収用タンポン、衛生用カバーストック材、滅菌バッグ等に好適に用いることができる。

これら医療用又は衛生用の製品は、加熱や蒸気による滅菌、エチレンオキシドガスによる滅菌、過酸化水素水やオゾンによる滅菌、紫外線や電磁波の照射による滅菌、ガンマー線等の放射線の照射による滅菌、エタノールや塩化ベンザルコニウム等の殺菌剤等を用いた公知・公用の方法により滅菌、殺菌又は消毒のうえ、無菌包装をすることができる。また、HEPAフィルターにより超清浄空気を層流で供給できるクリーンベンチやクリーンルームの中に、工程を設置することにより、無菌状態及び又はエンドトキシン・フリーの状態で製品を製造、包装することもできる。

さらに、本発明の樹脂組成物を含む発泡体は、農業、漁業、林業、工業、建設土木業、運輸交通業を包含する一般産業用途及びレジャー、スポーツを包含するレクリエーション用途に好適に用いることができる。たとえば、農業用寒冷紗、オイル吸収材、軟弱地盤補強材、人工皮革、フロッピーディスクの裏地、土嚢用袋、断熱材、防音材、クッション材、ベッド・椅子等の家具用クッション材、床用クッション材、包装材、結束材、ぬかるみ・雪道用滑り止め材等として好適に用いることができる。

本発明の樹脂組成物は、製糸条件、紡績条件、編織条件、後処理条件、染色条件、加工条件を、目的に応じて適宜設定することにより、所望の太さ、断面

形状、繊度（テックス、デニール、番手等）、引っ張り強さ及び伸び率、結束強さ、耐熱性、捲縮度、吸水性、吸油性、嵩高さ、腰の強さ、風合い等の物性や特性を有する糸やテキスタイルに加工することができる。

本発明の樹脂組成物を加工して得られる糸は、モノフィラメント、マルチフィラメント、ステープルファイバー（スフ）、トウ、ハイバルクスフ、ハイバルクトウ、紡績糸、混紡糸、加工糸、仮撚糸、異形断面糸、中空糸、コンジュゲート糸、POY（部分配向糸）、DTY（延伸加工糸）、POY-DTY、スライバー等をも包含する。また、本発明の樹脂組成物を加工して得られるテキスタイルは織布、編物、不織布、紐や縄を含む組物、綿状ハイバルクスフ、スライバー、多孔質スポンジ、フェルト、紙、網等の繊維構造体と認識されるもの一般を包含する。

したがって、本発明の樹脂組成物を加工して得られるテキスタイルは、一般衣料用又は医療用衣料用の外衣、作業衣、手術着、ねまき、下着、肌着、裏地、帽子、マスク、包帯、三角巾、ソックス、婦人用ストッキング、婦人用ファウンデーション（ブラジャー、ショーツ等）、パンスト、タイツ、靴下、軍足、手袋、軍手、タオル、ガーゼ、手拭い、カーペット、マット、カーテン、壁紙、衣服芯材、自動車用内装材、マットレス、袋、風呂敷、寝具、布団綿、枕カバー、毛布、シーツ、防寒着用断熱材、レース、テープ、合成又は人工の人造皮革、合成又は人工の人造ファー、合成又は人工の人造スウェード、合成又は人工の人造レザー、網状パイプ等に好適に用いることができる。

また、本発明の樹脂組成物を加工して得られるテキスタイルは、医療用又は衛生用に好適に用いることができる。たとえば、外科手術用縫合糸、包帯、三角巾、絆創膏、タオル、使い捨てタオル、使い捨て濡れタオル、営業用ロールタオル、おしぼり、雑巾、ティッシュ、清浄用・消毒用ぬれティッシュ、

あかちゃんのおしりふき用ぬれティッシュ、使い捨ておむつ、消毒綿、生理用・おりもの用ナプキン、生理用タンポン、アンダーパッド、手術用・出産用血液吸収用タンポン、衛生用カバーストック材、滅菌バッグ、生ゴミ用ネット、ゴミ袋等に好適に用いることができる。

これら医療用又は衛生用の製品は、上記発泡体の場合と同様の方法により、滅菌、殺菌又は消毒のうえ、無菌包装をすることができる。また、上記発泡体の場合と同様の方法により、無菌状態及び又はエンドトキシン・フリーの状態 で製品を製造、包装することもできる。

さらに本発明の樹脂組成物を加工して得られるテキスタイルは、農業、漁業、林業、工業、建設土木業、運輸交通業を包含する一般産業用途及びレジャー、スポーツを包含するレクリエーション用途に好適に用いることができる。たとえば、農業用寒冷紗、防虫防鳥網、ふるい、釣り糸、漁網、投網、延縄、オイル吸収材、網、ロープ、ザイル、セイル（帆布）、幌、ターポリン、タイコン、コンテナバッグ、産業用通い袋、セメント袋、肥料袋、濾過材、埋立工事用透水布、軟弱地盤補強用布、人工皮革、製紙用フェルト、フロッピーディスクの裏地、テント、土嚢用袋、植林用ネット、断熱材、防音材、遮光材、衝撃緩衝材、クッション材、結束材、ぬかるみ・雪道用滑り止め材、ネット状パイプ、土木建築用水抜きパイプ等として好適に用いることができる。

発明の効果

本発明によれば、生分解性を有し、かつ透明性、柔軟性、ガスバリア性を有し、経時的にブリードアウトが生じることのない優れた樹脂組成物を提供することができる。また、本発明に係る樹脂組成物は、成形性に優れるものであって、種々の成形加工法により様々な成形加工品に成形して用いることができ、

得られた成形加工品は、使用後廃棄する際に自然環境下で良好な生分解性を示す。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、樹脂組成物等の物性の測定および評価は以下の方法に従って行った。

(1) ガラス転移温度 (T_g)

示差走査型熱量計 Pyris-I 型 (パーキンエルマー社製) を用いて測定した。あらかじめよく乾燥させた樹脂から試料をサンプルパンに 10 mg 秤量し、ヘリウム雰囲気中、室温から 200℃まで昇温 (昇温速度 320℃/分) して 200℃で 10 分間保持した後、-100℃まで急冷 (降温速度 320℃/分) して -100℃で 10 分間保持し、次いで 200℃までの昇温 (昇温速度 = 1.0℃/分) 過程で測定を行った。付属の解析ソフトでガラス転移温度を求めた。

(2) 透明性 (ヘイズ値)

所定の方法で得た厚さ 100 μm のプレスフィルムについて、23℃、相対湿度 50% の条件中に 3 日間放置した後、ヘイズメーター (日本電色工業 (株) 製) を用いて、ヘイズを測定した。なお、ヘイズ値が小さいほど透明性に優れることがわかる。

(3) 柔軟性 (ヤング率)

所定の方法で得た厚さ 0.5 mm のプレスシートについて、23℃、相対湿度 50% の条件中に 3 日間放置した後、ダンベル型の試料を切り出し、引張試験機 インストロン 4501 (インストロン社製) を用い、23℃、相対湿度 50% の条件下で、ひずみ速度 100%/分の条件で引張試験を行い、ヤング

率を求めた。なお、ヤング率が小さいほど柔軟性が大きいことがわかる。

(4) 耐熱性の評価

所定の条件で成形した後、110℃で40分保持した厚さ100μmのフィルムから、幅2mm、長さ2cmの短冊状の試料を切り出し、TMA（セイコー電子工業（株）製）を用い、0.1MPaの応力をかけ、窒素気流下、毎分2℃/min.の昇温条件でクリープ試験を実施し、10%以上の歪みになった温度で耐熱性を評価した。評価基準は以下のとおりである。

○：140℃を越える、△：140～90℃、×：90℃未満

(5) ガスバリア性（炭酸ガス透過係数）

所定の方法で得た厚さ100μmのフィルムについて、炭酸ガス透過性の評価を行った。25℃における炭酸ガス透過係数をガス透過率測定装置GPM-250（ジーエルサイエンス社製）を用いて測定した。なお、透過係数の値が小さいほど、ガスバリア性に優れることがわかる。

(6) 分解性の評価

500μm厚、3cm×3cmのシートを作成し、これを温度58℃、水分量60重量%の堆肥（成分；籾殻、生ゴミ、鶏糞、尿尿等）中に埋設し、分解性を観察した。

○：180日以内に分解

×：分解しない

(7) フィルムの水蒸気バリア性

所定の方法で得られた厚さ約20μmのキャストフィルムについて、25℃相対湿度100%の条件で水蒸気透過性を測定し、相対湿度90%の値に変換したもので評価した。数字が小さいほど水蒸気バリア性は優れる。

(8) ダンベル片の引張強度、伸び率、曲げ強度、曲げ弾性率

所定の方法で得られた試験片について、ASTM D-790に準じて評価した。

(9) 落下衝撃テスト

所定の方法で得た1000mlの容器に水を800ml充填し、雰囲気温度20℃の条件下で1.5mの高さよりコンクリート床面に落下させ、容器が破損するまでの回数を求めた。落下回数は、最大10回まで繰り返した。

実施例 1

ポリ乳酸（三井化学製、レイシア、H-100）70重量部と、ポリエチレンカーボネート（測定されたガラス転移温度13℃、重量平均分子量151,000）30重量部とを攪拌装置、留出管を装備したガラス製反応器に仕込んだ。留出管は真空ポンプと減圧調整器からなる真空装置に接続されており、蒸発物を留出可能な構造となっている。

まず、反応器を120℃に加熱し、1Torrの減圧にして、4時間保持し、樹脂中の水分を除去した。次いで、常圧に戻し210℃まで系を昇温した後、50Torrの窒素雰囲気下で1時間30程混合した。その後、系内を常圧に戻し、樹脂組成物（A1）を取り出した。

次いで、樹脂組成物（A1）をよく乾燥させ、2枚の真鍮板、アルミ板および離型フィルムの間に所定量はさみ、200℃で熔融させ、10MPaで1分間圧縮したのち、0℃の温度に設定した圧縮成形機で再び10MPaで圧縮冷却し、厚さ0.5mmのシートおよび厚さ100μmのフィルムを成形した。成形したシート、フィルムについて透明性、柔軟性、耐熱性、ガスバリア性、分解性について評価を行った。結果を表1に示す。

実施例 2

実施例1において、ポリ乳酸およびポリエチレンカーボネートの配合量を、

ポリ乳酸 60 重量部、ポリエチレンカーボネート 40 重量部としたことの他は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物 (A 2) を得た。次いでこれを実施例 1 と同様に成形し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 1 において、ポリ乳酸およびポリエチレンカーボネートの配合量を、ポリ乳酸 50 重量部、ポリエチレンカーボネート 50 重量部としたことの他は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物 (A 3) を得た。次いでこれを実施例 1 と同様に成形し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 4

実施例 1 において、ポリ乳酸およびポリエチレンカーボネートの配合量を、ポリ乳酸 40 重量部、ポリエチレンカーボネート 60 重量部としたことの他は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物 (A 4) を得た。次いでこれを実施例 1 と同様に成形し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 5

実施例 1 で用いたのと同じポリ乳酸 70 重量部と、実施例 1 で用いたのと同じポリエチレンカーボネート 30 重量部とを、真空乾燥機で室温で 48 時間乾燥させたのち、シリンダ温度を 200℃に設定したラボプラストミル (東洋精機 (株) 製) を用い、15 分間樹脂を混合し、樹脂組成物 (A 5) を得た。次いでこれを実施例 1 と同様に成形し、評価を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 1

実施例 1 で用いたのと同じポリ乳酸 100 重量部のみを用い、実施例 1 と同様に成形、評価を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 2

実施例 1 において、ポリ乳酸 70 重量部と、ポリエチレンカーボネートの代

わりにポリカプロラクトン（セルグリーン RH-7；ダイセル化学（株）製）30重量部とを、実施例1と同様の方法で混合し樹脂組成物（B1）を得た。次いでこれを実施例1と同様に成形し、評価を行った。結果を表1に示す。柔軟性には優れるものの、透明性は低く、ガスバリア性も低いものであった。

比較例3

実施例1で用いたのと同じポリエチレンカーボネート100重量部のみを用い、実施例1と同様に成形し、評価を行った。結果を表1に示す。

比較例4

ポリ（3-ヒドロキシ酪酸）（Good Fellow Cambridge 社製）50重量部と、ポリエチレンカーボネート50重量部とを、真空乾燥機を用い室温で48時間乾燥させた後、シリンダ温度を190℃に設定したラボプラストミル（東洋精機（株）製）を用い、15分間樹脂を混合して樹脂組成物を得て、実施例1と同様に成形、評価を行った。結果を表1に示す。透明性が劣るものであった。

比較例5

ポリ（3-ヒドロキシ酪酸）80重量部と、ポリエチレンカーボネート20重量部とを用いた以外は比較例4と同様に混合し、成形、評価を実施した。結果を表1に示す。透明性が劣るものであった。

比較例6

プロピオラクトン（東京化成製）100重量部と、塩化第一スズ0.072重量部、エチレングリコール0.78重量部とを、実施例1で用いた反応装置に仕込み、充分に窒素置換を行った後、常圧窒素雰囲気下140℃で3時間攪拌を行った。更に140℃、1 Torrの減圧下でさらに4時間攪拌を行い、ポリプロピオラクトンを得た。

次いで、同様の装置に、ポリプロピオラクトン50重量部とポリエチレンカ

一ボネート 50 重量部とを仕込み、120℃、1 Torr の減圧下で4時間保持し、樹脂中の水分を除去した。次いで、常圧に戻し、200℃まで系を昇温した後、50 Torr の窒素雰囲気下で1時間30分溶融混合した。その後、系内を常圧に戻し、樹脂組成物を得て、実施例1と同様に成形、評価を行った。結果を表1に示す。透明性が劣るものであった。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
PLA ¹⁾ (重量部)	70	60	50	40	70	100	70	0			
PEC ²⁾ (重量部)	30	40	50	60	30	0		100	50	20	50
PCL ³⁾ (重量部)							30				
PHB ⁴⁾ (重量部)									50	80	
PPL ⁵⁾ (重量部)											50
混合方法 ⁶⁾	A法	A法	A法	A法	B法	—	A法	—	B法	B法	A法
透明性 Haze (%)	3	7	8	9	8	3	62	4	62	62	64
柔軟性 (MPa)	1890	1520	1180	660	1870	2650	1820	40	470	2550	11
耐熱性	○	○	○	△	○	○	○	×	○	○	×
ガス透過性 PCO ₂ (cc mm/m ² day atm)	60	44	25	18	63	90	250	4.2	25	26	19
分解性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

PLA¹⁾: ポリ乳酸 PEC²⁾: ポリエチレンカーボネート PCL³⁾: ポリε-カプロラクトンPHB⁴⁾: ポリ(3-ヒドロキシ酪酸) PPL⁵⁾: ポリプロピオラクトン混合方法⁶⁾: A法=反応容器中で1時間30分混合 B法=ラボプラストミル中で15分間混合 C法=二軸押出機で混合

実施例 6

十分に乾燥させたポリ乳酸 80 重量部と、ポリエチレンカーボネート 20 重量部とを 30 mmφ 二軸押出機（プラスチック工業研究所製）にて、シリンダ温度 210℃ の条件で混合し、樹脂組成物（A 6）を得て、実施例 1 と同様の評価を実施した。次いで、樹脂組成物を T ダイが装着された 20 mmφ の押出機を用いてシリンダ温度 190℃ で混練、熔融して押出し、20℃ に設定されたロールにて冷却し、厚さ 20 μm のキャストフィルムを得た。成形性は良好であり、得られたフィルムは透明でしなやかなフィルムであった。このフィルムについて、水蒸気透過性の評価を実施した。結果を表 2 に示す。

実施例 7 ～ 12

表 2 に示す配合量で実施例 6 と同様の方法で混合、成形、評価を行った。結果を表 2 に示す。

比較例 7

ポリ乳酸について実施例 6 と同様の方法で評価を実施した。実施例 7 ～ 12 に比べフィルムは硬く、水蒸気バリア性も実施例に比較して劣るものであった。

表 2

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 7
PLA ^{*1} (重量部)	80	70	60	55	50	45	40	100
PEC ^{*2} (重量部)	20	30	40	45	50	55	60	
混合方法 ^{*6}	C法	C法	C法	C法	C法	C法	C法	—
透明性 Haze (%)	4	3	3	5	6	8	8	3
柔軟性 (MPa)	2050	1480	1400	1390	1300	1030	610	2650
耐熱性	○	○	○	○	○	○	△	○
ガスバリア性 PCO ₂ (cc mm/m ² day a(lm))	81	63	49	37	24	21	16	90
分解性	○	○	○	○	○	○	○	○
フィルムの水蒸気バリア性 (25°C90%RH: g mm/m ² day)	3.5	3.2	2.5	2.3	2.2	2.5	2.2	4.1

PLA^{*1}: ポリ乳酸 PEC^{*2}: ポリエチレンカーボネート混合方法^{*6}: A法=反応容器中で1時間30分混合 B法=ラボプラストミル中で15分間混合 C法=二軸押出機で混合

実施例 13

実施例 6 で得た樹脂組成物をよく乾燥させ、2 枚の真鍮板、アルミ板および離型フィルムの上に所定量はさみ、200℃で溶融させ、10MPaで1分間圧縮した後、0℃の温度に設定した圧縮成形機で再び10MPaで圧縮冷却し、厚さ0.3mmのシートを成形した。次いで、成形したシートをフィルム延伸装置により、80℃、2分間の余熱の後3×3倍に延伸、さらに80℃で1分間そのまま保持することで、熱処理を行い、厚さ約30μmの二軸延伸フィルムを得た。フィルムにはむらがなく、延伸性は良好であり、得られたフィルムは透明であった。このフィルムのガスバリア性と水蒸気透過性の評価を実施した。結果を表3に示す。実施例 6 で得られた値に比べガスバリア性、水蒸気バリア性ともに向上している。

実施例 14、15

実施例 7、8 で得られた樹脂組成物について実施例 13 と同様に成形、延伸および評価を実施した。結果を表3に示す。

表 3

	実施例 13	実施例 14	実施例 15
PLA ^{*1} (重量部)	80	70	60
PEC ^{*2} (重量部)	20	30	40
フィルムのガスバリア性 PCO ₂ (cc mm/m ² day atm)	55	37	36
フィルムの水蒸気バリア性 (25℃90%RH: g mm/m ² day)	2.5	2.3	1.9

実施例 16 (射出成形)

実施例 7 で得られた樹脂組成物を十分に乾燥した後、除湿乾燥機を付した射出成形機を用い、シリンダー温度 140～190℃、ダイス温度 190℃にて、10℃に設定した金型に射出成形し引張および曲げダンベル片の成形物を得た。得られたダンベル片の曲げ強度は 56 MPa、曲げ弾性率は 1900 MPa、引張強度は 43 MPa、伸び率は 190%であった。

実施例 17 (紙ラミネーション成形)

実施例 7 で得られた樹脂組成物を十分に乾燥した後、除湿乾燥機を付し、幅 600 mm、リップ幅 0.8 mm の T ダイが装着された押出機を用いて 200℃において、混練、熔融し、巻取り速度 20 m/分でクラフト紙 (目付け 75 g/m²) 上に押出した。このときの製膜性は、膜切れすることなく良好であった。得られた紙ラミネート品の樹脂層の厚みは 20 ± 2 μm で、厚薄精度は良好であった。

実施例 18 (延伸ブロー成形)

実施例 7 で得られた樹脂組成物を十分に乾燥した後、射出延伸ブロー成形機にて、シリンダー温度 140～190℃で熔融させ、10℃に設定した金型に射出成形しコールドパリソン、重量 45 g を得た。得られたパリソンを 100℃に加熱軟化させた後、ボトル形状を有した金型内へ移動し 1 MPa の圧力エアーを吹き込み、縦 3.5 倍、横 3 倍にブロー延伸し、口径 75 mm、高さ 100 mm、内容積 1000 ml の円筒形のボトルを得た。壁面の厚みは 0.2 mm、ヘイズは 2%であった。

このブロー容器に、水 800 ml を充填し、雰囲気温度 20℃の条件で 1、5 m の高さよりコンクリート床面に 10 回繰り返し落下させた結果、破損することはなかった。

実施例 19 (紡糸 (マルチフィラメント) 成形)

実施例 7 で得られた樹脂組成物を十分に乾燥した後、除湿乾燥機を付した乾式紡糸機を用い、孔系 0.2 mm、孔数 20 個を有するダイスにて温度 210℃にて紡糸し半延伸糸を得た。成形中の成形性は、糸切れする事もなく良好に紡糸できた。得られた糸を 80～100℃の温度で延伸し、120～140℃の温度で熱固定した。得られた繊維は、糸径 5 d、強度 3.6 ± 0.1 g/d であった。

実施例 20 (テープヤーン成形)

実施例 7 で得られた樹脂組成物を十分に乾燥した後、除湿乾燥機を付したダイス幅 600 mm、リップギャップ 0.8 mm の 60 mm の押出機で 150～210℃の温度で製膜し、厚み 100 μm のフィルムを得た。次にフィルムを 6 mm 幅にスリットし、温度 65～80℃で 5 倍延伸した後、100～120℃で熱固定した。得られたテープは、幅 = 3.5 mm、厚み = 30 μm、強度 = 3.9 g/d であった。

実施例 21 (不織布成形)

実施例 7 で得られた樹脂組成物を十分に乾燥した後、このペレットを 210℃に熔融し、孔径 0.35 mm の紡糸孔を 90 孔有する紡糸口金を通して熔融紡糸し、紡糸口金面より 1300 mm 下に設置したエアーサックを用いて引き取り、移動する捕集面上に堆積させてウェブを形成した。この時の引き取り速度は約 3500 m/分であった。

次に、得られたウェブを温度 80～100℃に加熱された金属エンボスロールと同温度に加熱された平滑な金属ロールとの間に通し、熱融着させ不織布を得た。

得られた不織布の短繊維繊維度は 2.5 d で、不織布の目付けは 33 g/m²

であった。この不織布を90℃のオーブン中で60秒間熱処理し、処理前後の寸法変化から求めた収縮率は6.3%であった。

請 求 の 範 囲

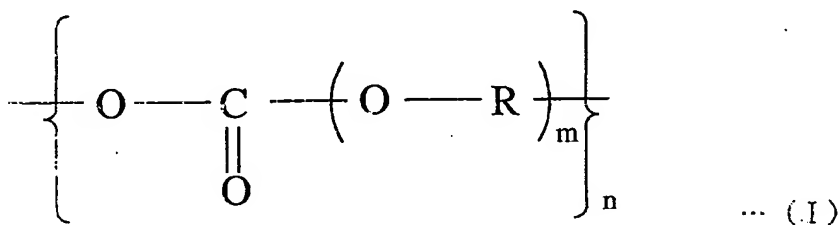
1. (A) 生分解性を有するポリ乳酸系樹脂：30～95重量部と

(B) 下記式 (I) で表されるポリアルキレンカーボネート：70～5重量部

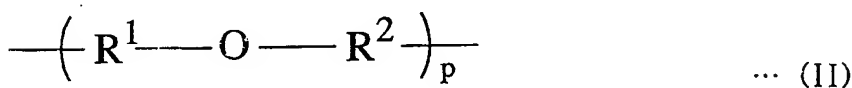
(ただし、(A) と (B) の合計を100重量部とする) と

からなる樹脂組成物であって、

該樹脂組成物から0.1mm厚さのプレスフィルムを形成した場合、そのヘイズ値が40%以下であることを特徴とする樹脂組成物；



[Rは、エチレン基、プロピレン基および一般式 (II)



(ただし、R¹およびR²は、同一または異なる炭素数2～6個のアルキレン基を表し、pは1～15の整数を表す)

で表される基から選ばれる少なくとも1種の基であり、

mは、1～15の整数を表し、

nは、3～15、000の整数を表す。]

2. 前記生分解性を有するポリ乳酸系樹脂 (A)：40～90重量部と

前記ポリアルキレンカーボネート (B)：60～10重量部 (ただし、(A) と

(B) の合計を100重量部とする) と

からなる樹脂組成物であって、

該樹脂組成物から 0.1mm 厚さのプレスフィルムを形成した場合、そのヘイズ値が 40 % 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂組成物。

3. 前記ポリアルキレンカーボネート (B) がポリエチレンカーボネートであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

4. 該樹脂組成物から 0.5mm 厚さのプレスシートを形成した場合、その 23℃ におけるヤング率が 2500 MPa 以下であることを特徴とする請求項 1～3 の何れかに記載の樹脂組成物。

5. 該樹脂組成物から 0.1mm 厚さのプレスフィルムを形成した場合、その 25℃ での炭酸ガス透過係数が $85 \text{ cc mm/m}^2 \text{ day atm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1～4 の何れかに記載の樹脂組成物。

6. 請求項 1～5 の何れかに記載の樹脂組成物からなる成形体。

7. 前記成形体が、フィルム、延伸フィルム、射出成形体、ブロー成形体、積層体、テープ、不織布、糸から選ばれる成形体であることを特徴とする請求項 6 に記載の成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06498

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L67/04, B32B27/36, C08J5/00, C08J5/18, C08L69/00, D01F6/92, 307,
D02G3/02, D04H1/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L67/04, C08L69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 896013 A1 (Shimadzu Corporation), 10 February, 1999 (10.02.99), page 13, line 34 to page 14, line 33 & JP 11-140292 A column 1, line 2 to column 2, line 20 & US 5952450 A	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 October, 2001 (22.10.01)Date of mailing of the international search report
30 October, 2001 (30.10.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/06498

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08L67/04, B32B27/36, C08J5/00, C08J5/18, C08L69/00, D01F6/92, 307, D02G3/02, D04H1/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08L67/04, C08L69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 896013 A1 (SHIMADZU CORPORATION) 10. 2月. 1999 (10. 02. 99)、第13頁第34行— 第14頁第33行& JP 11-140292 A、第1欄第2行— 第2欄第20行& US 5952450 A	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 10. 01

国際調査報告の発送日

30.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3456



4 J

9268